

10/566300  
IAP5 Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2006

## 明細書

## スパッタリング用ターゲット

## 技術分野

この発明は、高密度であり、ターゲットの割れやクラック発生を抑制できる酸化物系スパッタリング用ターゲットに関する。

## 背景技術

$Ra_{1-x}A_xBO_{3-\alpha}$  ( $Ra$  : Y, Sc 及びランタノイドからなる希土類元素、 $A$  : Ca, Mg, Ba, Sr, B : Mn, Fe, Ni, Co, Cr 等の遷移金属元素) の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物系セラミックス材料は、電気抵抗の低い酸化物材料として知られており、固体電解質型燃料電池の酸素極電極や半導体メモリーの電極材料として注目されている（例えば、特開平1-200560参照）。

また、この系は古くから低温で巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すことも知られており、この特性を利用した磁気センサーへ、あるいは近年発表されたRRAMへの応用も期待されている（例えば、「スピノ注入やRRAM登場低コスト目指し原理変更」NIKKEI ELECTRONICS 2003.1.20, 98~105参照）。

しかしながら、この系の薄膜をスパッタリング法で成膜するためのスパッタリング用ターゲットには、高密度の材料が存在しなかった。

このようなペロブスカイト型酸化物系セラミックス材料をターゲットとした場合、密度が低く、十分な強度を有しない場合には、ターゲットの製造工程、搬送工程あるいはスパッタ操作中に割れやクラックが発生し、歩留りの低下となる問題がある。

また、成膜工程中にパーティクルの発生が増加し、品質の低下や不良品が増加するという問題がある。したがって、本セラミックス材料ターゲットの密度を向上させることが非常に大きな課題として存在していた。

### 発明の開示

この問題を解決するため、Raサイトの置換量を規定し、不活性雰囲気でホットプレス焼結した後、大気あるいは酸化雰囲気中で熱処理することにより相対密度95%以上、平均粒径100μm以下、かつ比抵抗が10Ωcm以下のスパッタリングターゲットを作製できることを見出した。

より具体的には、(1)  $Ra_{1-x}A_xBO_{3-\alpha}$  ( $Ra : Y, Sc$  及びランタノイドからなる希土類元素、 $A : Ca, Mg, Ba, Sr, B : Mn, Fe, Ni, Co, Cr$  等の遷移金属元素、 $0 < x \leq 0.5$ ) の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物であって、相対密度が95%以上、純度が3N以上であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット ( $\alpha$ は<3の範囲の任意の数)、(2) 平均結晶粒径が100μm以下であることを特徴とする上記(1)のスパッタリング用ターゲット、(3) 比抵抗が10Ωcm以下であることを特徴とする上記(1)又は(2)のスパッタリング用ターゲット、を提供するものである。

### 発明の効果

これによって、ターゲットの製造工程、搬送工程あるいはスパッタ操作中に割れやクラックが発生し、歩留りの低下を著しく低減することが可能となり、またスパッタリング中のパーティクル発生が少なく、品質の低下や不良品の発生を抑制することができ、成膜プロセスの歩留まり向上に大きく貢献できることが分かった。

## 発明を実施するための最良の形態

$Ra_{1-x}A_xBO_{3-\alpha}$  ( $Ra$  : Y, Sc 及びランタノイドからなる希土類元素、 $A$  : Ca, Mg, Ba, Sr、B : Mn, Fe, Ni, Co, Cr 等の遷移金属元素、) の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物を、下記の実施例に示すように、目的とするターゲットを構成するそれぞれ 3 N 以上の高純度酸化物原料を用い、 $0 < x \leq 0.5$  の範囲で  $x$  の量を調整する。

各高純度酸化物原料を秤量・混合した後、大気中  $600 \sim 1300^{\circ}C$  の範囲で仮焼を行い、ペロブスカイト構造が主となる結晶相の粉末を得る。この粉末を湿式ボールミルで粉碎し、大気中で乾燥後、Ar ガス等の不活性ガス雰囲気中、 $800 \sim 1500^{\circ}C$ 、 $100 \text{ kg/cm}^2$  以上で、0.5 時間以上ホットプレス焼結する。

更に、このホットプレスした焼結体を  $800 \sim 1500^{\circ}C$  で、1 時間程度大気中で熱処理して焼結体ターゲットを得る。

このようにして得た  $Ra_{1-x}A_xBO_{3-\alpha}$  のペロブスカイト型酸化物は、純度が 3 N (99.9%) 以上で、相対密度 95% 以上の高密度ターゲットとなる。また、このようにして得られたターゲットの組織は、平均結晶粒径が  $100 \mu\text{m}$  以下となり、比抵抗が  $10 \Omega \text{ cm}$  以下を達成することが可能となった。

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

## 実施例 1

純度 4 N の Ra に  $Y_2O_3$ 、A に  $SrCO_3$  及び  $CaCO_3$ 、 $MnO_2$  粉末を原料として用いた。 $Y_{1-x}Ca_xMnO_{3-\alpha}$ 、 $Y_{1-x}Sr_xMnO_{3-\alpha}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 組成となるように秤量・混合した後、大気中  $1000^{\circ}C$  で仮焼を行いペロブスカイト構造が主となる結晶相の粉末を得た。

この粉末を湿式ポールミルで粉碎し、大気中で乾燥後、Ar ガス雰囲気中  $1200^{\circ}C$ 、 $300 \text{ kg/cm}^2$  で 2 時間 ホットプレス焼結した。更にホットプレス焼結体を  $1000^{\circ}C$  で 2 時間、大気中で熱処理して焼結体を得た。この得られたターゲット材となる焼結体の密度および結晶粒径を測定した。この結果を表 1 に示す。

表 1  $(Y_{1-x}A_xMnO_3)$

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )
Ca	0.1	99.8	34	2
	0.3	99	41	$3 \times 10^{-1}$
	0.5	98.6	48	$8 \times 10^{-4}$
Sr	0.1	99.6	38	$9 \times 10^{-1}$
	0.3	98.9	44	$9 \times 10^{-2}$
	0.5	98.4	50	$6 \times 10^{-4}$

表 1 に示すように、相対密度はいずれも 98.4 % 以下、平均粒径 50  $\mu\text{m}$  以下、比抵抗  $2 \Omega\text{cm}$  以下となっており、低抵抗かつ高密度の優れた特性が得られていることが分かる。後述するように、このようなターゲットを用いてスパッタリングすると割れやクラックの発生がなく、パーティクル発生も著しく減少するという結果が得られた。

## (比較例 1)

Ca 及び Sr 置換量 x を 0 及び 0.7 とした以外は、実施例 1 と同様の条件で  $Y_{1-x} Ca_x Mn O_{3-\alpha}$ 、 $Y_{1-x} Sr_x Mn O_{3-\alpha}$  組成の焼結体を作製した。x = 0 では Ca、Sr とも相対密度 95% 以上、平均粒径 100  $\mu m$  以下の焼結体を得ることができたが、焼結体の比抵抗は 100  $\Omega cm$  以上で、スペッタリング後、ターゲットに多数のクラックが発生していた。また、膜上のパーティクル発生量も著しく高かった。

一方、x = 0.7 の組成では、ホットプレス焼結後の大気中熱処理によって焼結体表面に多数のクラックが発生しており、機械加工で割れが生じた。

## 実施例 2

Ra に純度 4N の La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> とした以外は、実施例 1 と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも 95% 以上であり、平均粒径は 100  $\mu m$  以下であった。この結果を表 2 に示す。

また、成膜評価の結果、8 インチウエハ上のパーティクル発生量は 100 ケ以下であり、スペッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。

表 2  $(La_{1-x} A_x MnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	99.3	45	$5 \times 10^{-1}$
	0.3	98.5	50	$4 \times 10^{-2}$
	0.5	97.7	59	$6 \times 10^{-4}$
Sr	0.1	99.5	39	$3 \times 10^{-1}$
	0.3	98.9	44	$2 \times 10^{-2}$
	0.5	98.2	47	$2 \times 10^{-4}$

## 実施例 3

Ra に純度 4 N の CeO<sub>2</sub> とした以外は実施例 1 と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも 95 % 以上であり、平均粒径は 100  $\mu m$  以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は 100 ケ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表 3 に示す。

表 3  $(Ce_{1-x} A_x MnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	98.8	30	5
	0.3	97.4	34	$8 \times 10^{-1}$
	0.5	96.8	35	$8 \times 10^{-3}$
Sr	0.1	98.9	28	4
	0.3	98	32	$9 \times 10^{-2}$
	0.5	97.4	36	$1 \times 10^{-3}$

## 実施例 4

Raに純度4Nの $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ とした以外は、実施例1と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも95%以上であり、平均粒径は100 $\mu\text{m}$ 以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は100ヶ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表4に示す。

表4 ( $\text{Pr}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{03}$ )

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )
Ca	0.1	99.9	23	8
	0.3	99.8	28	$9 \times 10^{-2}$
	0.5	99.5	30	$5 \times 10^{-3}$
Sr	0.1	99.9	20	5
	0.3	99.9	22	$5 \times 10^{-2}$
	0.5	99.8	27	$2 \times 10^{-3}$

## 実施例 5

Raに純度4Nの $\text{Nd}_2\text{O}_3$ とした以外は、実施例1と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも95%以上であり、平均粒径は100 $\mu\text{m}$ 以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は100ヶ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表5に示す。

表 5  $(Nd_{1-x}A_xMnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	99.5	35	6
	0.3	99.2	36	$6 \times 10^{-2}$
	0.5	99.1	39	$8 \times 10^{-4}$
Sr	0.1	99.3	38	3
	0.3	99.4	40	$9 \times 10^{-3}$
	0.5	98.8	41	$6 \times 10^{-4}$

## 実施例 6

R a に純度 4 N の  $Sm_2O_3$  とした以外は、実施例 1 と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも 95 % 以上であり、平均粒径は 100  $\mu m$  以下であった。

また、成膜評価の結果、8 インチウエハ上のパーティクル発生量は 100 ケ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表 6 に示す。

表 6  $(Sm_{1-x}A_xMnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	98.2	21	8
	0.3	98	18	$7 \times 10^{-1}$
	0.5	97.1	12	$7 \times 10^{-2}$
Sr	0.1	97.9	14	4
	0.3	96.5	10	$3 \times 10^{-1}$
	0.5	96.1	7	$6 \times 10^{-3}$

## 実施例 7

Raに純度4NのEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした以外は、実施例1と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも95%以上であり、平均粒径は100μm以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は100ヶ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表7に示す。

表7 (Eu<sub>1-x</sub> A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>)

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 (μm)	比抵抗 (Ωcm)
Ca	0.1	98.7	29	7
	0.3	98.7	26	5 × 10 <sup>-1</sup>
	0.5	96.9	18	2 × 10 <sup>-2</sup>
Sr	0.1	99	34	6
	0.3	98.3	28	9 × 10 <sup>-2</sup>
	0.5	97.7	22	7 × 10 <sup>-4</sup>

## 実施例 8

Raに純度4NのGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした以外は、実施例1と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも95%以上であり、平均粒径は100μm以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は100ヶ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表8に示す。

表 8  $(Gd_{1-x} A_x MnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	99.8	53	7
	0.3	99.8	62	$8 \times 10^{-2}$
	0.5	99.1	59	$6 \times 10^{-3}$
Sr	0.1	99.9	55	7
	0.3	99.6	58	$5 \times 10^{-2}$
	0.5	98.9	67	$9 \times 10^{-4}$

## 実施例 9

Raに純度4Nの $Dy_2O_3$ とした以外は、実施例1と同条件で焼結体を作製し、同様の評価を行った。得られた焼結体の相対密度はいずれも95%以上であり、平均粒径は100 $\mu m$ 以下であった。

また、成膜評価の結果、8インチウエハ上のパーティクル発生量は100ヶ以下であり、スパッタリング評価後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表9に示す。

表 9  $(Dy_{1-x} A_x MnO_3)$ 

置換量 X		相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu m$ )	比抵抗 ( $\Omega cm$ )
Ca	0.1	99.6	44	8
	0.3	99.1	36	$8 \times 10^{-2}$
	0.5	99	30	$1 \times 10^{-2}$
Sr	0.1	99.7	39	5
	0.3	99.5	37	$6 \times 10^{-2}$
	0.5	98.8	30	$4 \times 10^{-3}$

## 実施例 10

実施例 1～9 で作製した  $Ra_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$  ( $Ra$  : T, Ce, Pr, Sm, Dy) の焼結体をスパッタリング特性を評価するためターゲット形状に加工し、DCスパッタリングで成膜してパーティクル発生量およびスパッタリング後の割れの有無を調べた。

この結果を実施例 10 に示す。その結果、いずれのターゲットも 6 インチウエハに成膜した膜上のパーティクル発生量は 50 ケ以下と良好な結果であり、またスパッタリング試験終了後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表 10 に示す。

表 10

ターゲット組成	パーティクル数	割れの有無
$Y_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	31	無
$Ce_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	38	無
$Pr_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	22	無
$Sm_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	27	無
$Dy_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	34	無

## 実施例 11

実施例 1～9 で作製した  $Ra_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  ( $Ra$  : La, Nd, Eu, Gd) の焼結体を、スパッタリング特性を評価するためターゲット形状に加工し、DCスパッタリングで成膜してパーティクル発生量およびスパッタリング後の割れの有無を調べた。

その結果を表 11 に示す。いずれのターゲットも 6 インチウエハに成膜した膜上のパーティクル発生量は 50 ケ以下と良好な結果であり、またスパッタリング試験終了後のターゲットに割れ、クラックの発生は認められなかった。この結果を表 11 に示す。

表 1 1

ターゲット組成	パーティクル数	割れの有無
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	18	無
$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	22	無
$\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	37	無
$\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	26	無

## (比較例 2)

R aをL a, C e, P r, N d, S m, E u, G d, D yとした以外は、比較例1と同条件で焼結体を作製し評価を行った。C aあるいはS r置換量xが0.7の場合、いずれの焼結体も熱処理後に多数のクラックが発生し、ターゲット加工ができなかった。

また、x=1.0では、比抵抗が100Ωcm以上となり、DCスパッタリング後、ターゲットに多数のクラックおよび割れが生じていた。また、パーティクル数も100ヶ以上であった。

以上から、本発明の $0 < x \leq 0.5$ の条件は極めて重要であることが分かる。

## 産業上の利用可能性

本発明の $\text{R a}_{1-x}\text{A}_x\text{B O}_{3-\alpha}$ (R a: Y, S c及びランタノイドからなる希土類元素、A: C a, M g, B a, S r、B: M n, F e, N i, C o, C r等の遷移金属元素)の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物系セラミックス材料は、電気抵抗の低い酸化物材料として有用であり、固体電解質型燃料電池の酸素極電極や半導体メモリーの電極材料として利用できる。

また、この系は低温で巨大磁気抵抗効果（C M R）を示し、この特性を利用した磁気センサーへ、あるいは近年注目を集めているR R A Mへの利用も可能である。以上の成膜材料として、本発明の高密度のスパッタリング用ターゲットは極めて重要である。

## 請 求 の 範 囲

1.  $\text{Ra}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_{3-\alpha}$  ( $\text{Ra} : \text{Y, Sc}$  及びランタノイドからなる希土類元素、 $\text{A} : \text{Ca, Mg, Ba, Sr}$ 、 $\text{B} : \text{Mn, Fe, Ni, Co, Cr}$  等の遷移金属元素、 $0 < x \leq 0.5$ ) の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物であって、相対密度が 9.5 % 以上、純度が 3 N 以上であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット。
2. 平均結晶粒径が  $100 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のスパッタリング用ターゲット。
3. 比抵抗が  $10 \Omega \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のスパッタリング用ターゲット。